

| | | |
|---|---|---|
| (51) 国際特許分類7 D01F 6/84, D03D 15/00, 25/00, D04H 1/42, C08G 63/692, 63/82 | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/43578 (43) 国際公開日 2000年7月27日 (27.07.00) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP00/00137 (22) 国際出願日 2000年1月13日 (13.01.00) (30) 優先権データ 特願平11/10089 1999年1月19日 (19.01.99) JP 特願平11/345124 1999年12月3日 (03.12.99) JP 特願平11/353589 1999年12月13日 (13.12.99) JP (71) 出願人 (米因を除くすべての指定国について) 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 松田全央 (MATSUDA, Masaou) [JP/JP] 〒914-8550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 つるが工場内 Fukui, (JP) | 佐藤孝紀 (SATO, Maki) [JP/JP] 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi) [JP/JP] 吉田文和 (YOSHIDA, Fumikazu) [JP/JP] 奥原宗和 (OKUHARA, Munekazu) [JP/JP] 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga, (JP) 道家 隆 (DOKE, Takashi) [JP/JP] 竹内秀夫 (TAKEUCHI, Hideo) [JP/JP] 清水憲治 (SHIMIZU, Kenji) [JP/JP] 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書 | |
| (54) Title: FLAME-RETARDANT POLYESTER FIBER, WOVEN OR KNITTED FLAME-RETARDANT POLYESTER FIBER FABRIC, NONWOVEN FLAME-RETARDANT POLYESTER FIBER FABRIC, AND WOVEN OR KNITTED SUEDE FABRIC (54) 発明の名称 難燃ポリエステル繊維、難燃ポリエステル繊維織編物、難燃ポリエステル繊維不織布及びスエード調起毛織編物 $\tan \delta_{\max} \geq 0.1740 \quad (1)$ $T\alpha - 3.77 \times \ln(\text{dtpf}) \leq 137.0 \quad (2)$ $1.331 \leq SG - \frac{\sqrt{\Delta n}}{8.64} \leq 1.345 \quad (3)$ (57) Abstract A flame-retardant polyester fiber which satisfies the above expressions (1) to (3) and comprises a phosphorus compound copolyester having a phosphorus content of 500 to 50,000 ppm; a woven or knitted flame-retardant polyester fabric comprising the flame-retardant polyester fiber as at least part thereof; and a woven or knitted suede fabric obtained by raising the woven or knitted flame-retardant polyester fabric. Due to these constitutions, the flame-retardant polyester fiber, the woven or knitted fabric, and the woven or knitted suede fabric are excellent in dyeability, thermal stability, and mechanical properties including wearing resistance. | | |

下記式(1)～(3)を満足するリン原子の含有量が500～5000ppmのリン化合物共重合ポリエステルからなる難燃ポリエステル繊維、及び当該難燃性ポリエステル繊維を少なくとも一部に用いてなる難燃性ポリエステル織編物、及び当該難燃性ポリエステル織編物に起毛処理を施したスエード調起毛織編物である。

$$\tan \delta_{\max} \geq 0.1740 \quad (\text{式1})$$

$$T\alpha - 3.77 \times \ln(\text{dtpf}) \leq 137.0 \quad (\text{式2})$$

$$1.331 \leq SG - \frac{\sqrt{\Delta n}}{8.64} \leq 1.345 \quad (\text{式3})$$

そしてかかる構成を採用することにより優れた染色性及び耐摩耗特性や熱安定性、等の機械的特性を有する難燃ポリエステル繊維、織編物、及びスエード調起毛織編物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|----------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | GW | ギニア・ビサウ | | 共和国 | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | ML | マリ | TZ | タンザニア |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CI | コートジボアール | IL | イスラエル | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CM | カメルーン | IN | インド | MZ | モザンビーク | VN | ヴェトナム |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | NE | ニジェール | YU | ユーゴスラヴィア |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | NL | オランダ | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CU | キューバ | JP | 日本 | NO | ノールウェー | ZW | ジンバブエ |
| CY | キプロス | KE | ケニア | NZ | ニュー・ジーランド | | |
| CZ | チェコ | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

難燃ポリエステル繊維、難燃ポリエステル繊維織編物、難燃ポリエステル繊維不織布及びスエード調起毛織編物

技 術 分 野

本発明は、難燃性を有しかつ染色性、耐光堅牢性および摩耗特性や熱安定性に優れた、更には良好な白度を兼ね備えたポリエステル繊維、及び当該繊維を用いた布帛及び起毛織編物に関する。

背 景 技 術

ポリエステル繊維は取り扱いやすく、さらに価格の面でも他の合成繊維に比べて有利であり極めて広い用途を有している。しかしながら、分子構造が緻密である上、疎水性であり、さらに繊維表面が均一であるために天然繊維に比べると風合い、機能面では劣る。また、染色性に関してもポリエステルの場合、高温、高圧の条件下でないと染料が分子内に入り込めず、十分な色濃度まで染色しないという欠点を有する。

近年の傾向として消費者のニーズの多様化により吸水、吸湿、発熱、蓄熱、難燃等、様々な機能を有する新規ポリエステル繊維の開発が盛んになってきており、多種多様な機能性繊維が開発されている。その中でも難燃性を有する繊維製品は、防災に対する意識の向上あるいは法整備に伴う難燃規制の強化等、一般、公共を問わず関心が高まってきている。特にホテル、旅館、病院、福祉施設等で使用されるインテリア関連商品ではポリエステル製品が数多く使用されており、これらの製品への難燃性の付与が必須となってきた。また、国内だけでなく海外でも同様に、難燃性を有する繊維製品はその需要を大幅に拡大しており、今後益々要求が増大していくと予想される。

しかしながら、従来の難燃製品に関しては燃焼時にシアンやハロゲン等の有害ガスが発生したり、後加工工程で繊維表面に難燃剤を固着させたために製品の風合いが粗硬であったり、また洗濯による難燃耐久性に欠けるなど多

くの問題点があった。

そこで、かかる欠点を解決する手段の1つとして、ポリエステル分子主鎖中に難燃性を付与する原子の一つであるリン原子を導入するために、リン系化合物を共重合する方法（主鎖型）が提案されている（特公昭36-21050号公報、特公昭38-9447号公報、特公昭53-13479号公報、特開昭50-53354号公報）。しかしながら、それら主鎖型はいずれもポリエステル主鎖中にリン原子が存在するために耐加水分解性に劣る、さらには結晶性が高いが故に染色性に劣り、布帛とした時の風合いに劣る等の問題があった。

一方、ポリエステル分子の側鎖にリン原子を導入した難燃性共重合ポリエステル繊維（側鎖型）も知られている（特公昭60-38417号公報、等）。この側鎖型リン共重合ポリエステル繊維は、染色性の点で主鎖型のものと比較して優れているものの十分とは言えない。しかも側鎖型リン共重合ポリエステル繊維の染色性を改良する場合、他方耐摩耗特性や熱安定性が低下する傾向にあり、従って染色性及び耐摩耗特性や熱安定性、等の機械的特性の両面で優れた難燃性ポリエステル繊維が得られていないのが現状である。

また、上記リン共重合ポリエステルは、リン化合物による重合速度の低下、アンチモン触媒の還元による黒ずみと紡糸操業性の悪化、及びモノマー自体の黄色味による色相の悪さが問題であった。

そこで、特開平6-16796号公報のように、特定の重縮合触媒を組み合わせることによって、重合速度、ポリマーの色相を改善する方法が提案されている。しかし、この方法では、重合速度は改善できるものの、チタン触媒を使用することにより、ポリマーの熱安定性が悪化し、特に紡糸後、ポリマーの黄色着色が増加する。その結果、ポリマーの色相はある程度改善できるものの、白度自体を向上させるには至らず、高度な白度を必要とする用途には使用できないという問題があった。

さらには、上述の主鎖型リン共重合ポリエステルの場合は、リン原子がポリマー主鎖に組み込まれているため、ポリエステルの耐加水分解性が悪く、後工程で繊維の強度が低下するという問題があった。

また、ポリエステル起毛絨編地は、衣料をはじめカーシート、椅子張地、

コタツ布団用途、等に広く使用されてきた。しかしながら、ポリエステル繊維からなる起毛経編地は、起毛、染色及び制電防止加工を経由することにより難燃性が著しく低下し、各種用途に応じて設定されている難燃基準をクリアすることが困難であるのが現状である。ましてやイタリア、ドイツをはじめとするヨーロッパで一般的な劇場用椅子張地の難燃基準である洗濯３回後の垂直法で着炎後の残炎時間が３秒以内とすることを満足するポリエステル起毛経編地はなく、一部においては、ポリエステル起毛生地難燃剤を裏側にラミネート又はコーティング処理して難燃性をクリアさせたものがある。

しかしながら、かかるバックキング加工製品は、風合いに問題があり、難燃性及び風合いに優れたポリエステル起毛経編地は得られていないのが現状である。

本発明の第一の目的は、優れた染色性及び耐摩耗特性や熱安定性、等の機械的特性を具備したしなやかな風合いを有し、かつ長期に安定した難燃性をも有する難燃ポリエステル繊維を提供することである。

本発明の第二の目的は、高度な難燃性と極めて良好な白度とを兼ね備えた難燃性ポリエステル繊維を提供することである。

本発明の第三の目的は、上述の従来にない新規な難燃性ポリエステル繊維を用いた織編物及び不織布を提供することである。

本発明の第四の目的は、上述の従来にない新規な難燃性ポリエステル繊維を用いた高度な難燃性を維持しつつ著しく風合いが改善されたスエード調起毛織編物を提供することである。

発 明 の 開 示

即ち本発明の第１発明は、下記式（１）～（３）式を満足するリン原子の含有量が５００～５０，０００ｐｐｍのリン化合物共重合ポリエステルからなることを特徴とする難燃ポリエステル繊維である。

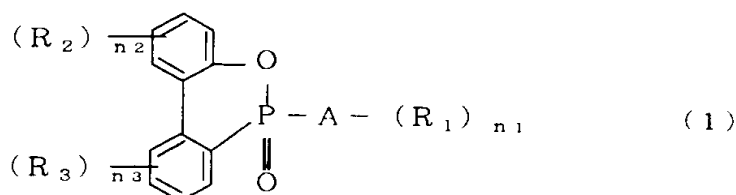
$$\tan \delta_{\max} \geq 0.1740 \quad (\text{式 } 1)$$

$$T\alpha - 3.77 \times \ln(\text{dtpf}) \leq 137.0 \quad (\text{式 } 2)$$

$$1.331 \leq SG - \frac{\sqrt{\Delta n}}{8.64} \leq 1.345 \quad (\text{式 } 3)$$

(ここで、 $\tan \delta_{\max}$ は動的粘弾性測定における損失正接の最大値を、 T_{α} は損失正接が最大となる温度を表し、 dt_{pf} は単繊維織度 (dtex) を、 SG は密度 (g/cm^3) を、 Δn は複屈折をそれぞれ表す。)

第2の発明は、下記一般式(1)で示されるリン化合物を添加して得られる共重合ポリエステルを用いたことを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維である。



(式中、 R_1 は1価のエステル形成性官能基であり、 R_2 、 R_3 は同じか又は異なる基であって、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10個の炭化水素基、 R_1 より選ばれ、 A は2価もしくは3価の有機残基を表す。また、 n_1 は1又は2であり、 n_2 、 n_3 はそれぞれ0～4の整数を表す。)

第3の発明は、糸摩耗試験において0.098N/texの荷重下での摩耗切断までの回数が6500回以上であることを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維である。

第4の発明は、引張破断伸度(DE)が20～50%であることを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維である。

第5の発明は、沸水収縮率(SHW)が10%以下であることを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維である。

第6の発明は、ハンター型色差計で測定したL値が67以上、b値が10.00以下であり、下記式4を満足することを特徴とする請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維である。

$$\%B.B. < 0.5 \quad (\text{式4})$$

(但し、%B.B. は130℃の純水中密閉系に6時間浸漬した時のエステル結合の切れる度合いを示し、浸漬前の固有粘度を $[\eta]_i$ 、浸漬後を $[\eta]_f$ としたとき下記式(5)で求められる。なお、固有粘度はフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合溶媒(重量比3/2)中、30℃で測定した値を用いる。)

$$\%B.B. = 0.244 \times \{ [\eta]_f^{-1.471} - [\eta]_i^{-1.471} \} \quad (\text{式5})$$

第7の発明は、リン化合物共重合ポリエステルは、有機蛍光増白剤 0.01～1 重量%を含有し、しかも重縮合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物を下記式(6)～(9)を同時に満足する量を含有することを特徴とする請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維である。

$$30 \leq S \leq 400 \quad (\text{式6})$$

$$10 \leq G \leq 100 \quad (\text{式7})$$

$$5 \leq C \leq 40 \quad (\text{式8})$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400 \quad (\text{式9})$$

(但し、S、G 及び C はそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

第8の発明は、請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする難燃性ポリエステル繊維編物である。

第9の発明は、請求項8記載の難燃性ポリエステル繊維編物が、KES-FB4の表面試験機による繊維表面の摩擦係数が0.200～0.300であることを特徴とするスエード調起毛繊維編物である。

第10の発明は、請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする難燃性ポリエステル不織布である。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるポリエステルとは、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを対象とする。また、テレフタル酸成分、またはナフタレンジカルボン酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、および／またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。

ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカル

ボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカン

ジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス (β -ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (β -ヒドロキシエトキシフェニル) スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (p-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) エタン、ビスフェノール A、ビスフェノール C、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1, 4-ブチレングリコールが好ましい。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

本発明においては、上記のジカルボン酸成分とジオール成分から構成されるポリエステルは、その繰返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレンナフタレートであることが特に好ましい。

また、本発明の目的の一つである難燃性ポリエステル繊維や布帛の白度の向上を図る場合は、重縮合触媒としてアンチモン化合物、コバルト化合物、及びゲルマニウム化合物を特定割合で併用することが望ましい。すなわち、

下記(6)～(9)式を満足する割合で用いることが望ましい。

$$30 \leq S \leq 400 \quad (\text{式 6})$$

$$10 \leq G \leq 100 \quad (\text{式 7})$$

$$5 \leq C \leq 40 \quad (\text{式 8})$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400 \quad (\text{式 9})$$

(但し、S、G 及び C はそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

アンチモン化合物の添加量が前記範囲未満の場合には重縮合反応が遅くなり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーのハンター型色差計による L 値が低下するので好ましくない。さらに、一般的にリン化合物を多量に添加するとアンチモン化合物はリン化合物によって還元されるため、その還元物が異物となり、紡糸時のバック圧上昇、糸切れ、ノズル面汚れなどを引き起こし、紡糸操業性に極めて悪影響を及ぼすため好ましくない。触媒アンチモン量を削減する本発明の大きな効果の 1 つとして、生産性の向上が挙げられる。

また、ゲルマニウム化合物の添加量が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が遅くなり、一方上記を越える場合には、ゲルマニウムが非常に高価であるため、製造コストが高くなるだけでなく、ポリマーの b 値が増大し好ましくない。

コバルト化合物の添加量が前記範囲未満の場合には、得られるポリマーの色調について b 値が高くなり、逆に越える場合には b 値が低くなりすぎるとともに L 値も低下する傾向にあるので好ましくない。

さらに、G、S 及び C が前記(9)式を満足せず $S + 2G + C$ が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が不十分となり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーの色調、安定性が悪化するので好ましくない。

本発明においては、上記重縮合触媒の添加時期についても、重縮合反応開始前であれば特に限定されず、従来公知の方法に準じて行なえばよい。例えば、エステル交換法、直接重合法、連続重合法などが挙げられる。

なお、本発明にかかる難燃性ポリエステルの製造方法では、一般的に使用されている添加物、例えばエーテル結合抑制剤であるテトラエチルアンモニ

ウムハイドロオキサイド、有機アミン、有機カルボン酸アミド、また、酢酸ナトリウム、酢酸リチウムなどの塩基性塩など、つや消剤である二酸化チタン、その他難燃助剤、カーボンプラックなどの顔料、可塑剤、安定剤、静電剤、整色剤などを併用添加する事も可能である。

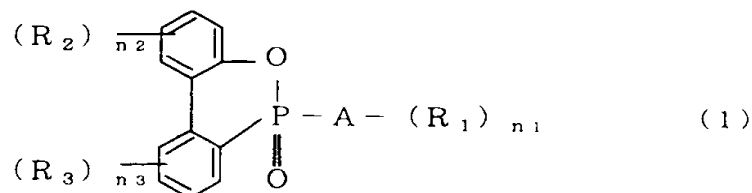
本発明においては、繊維の白度を向上させる目的で有機系蛍光増白剤を用いることができる。具体的には、ベンゾオキサゾール系化合物が好ましく、HostaluxKS(クラリアント社製)、が特に好ましい。

添加量は、0.01～1重量%であり、0.01重量%未満であれば、十分な白度改善効果が見られないため、好ましくない。また、1重量%以上添加しても、効果は向上しないため、1重量%以上の添加は必要ない。さらに好ましくは、0.02～0.1重量%である。

なお、前記有機蛍光増白剤は色相の改善を目的とした青み染料を含むものでも構わない。

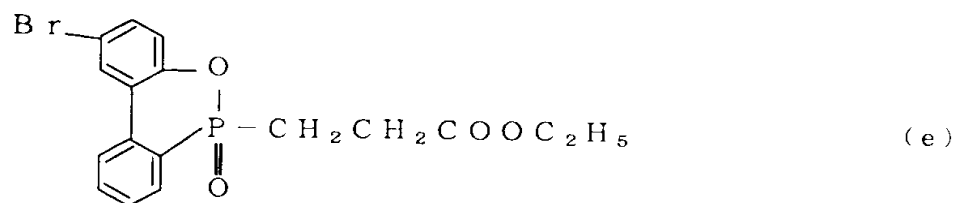
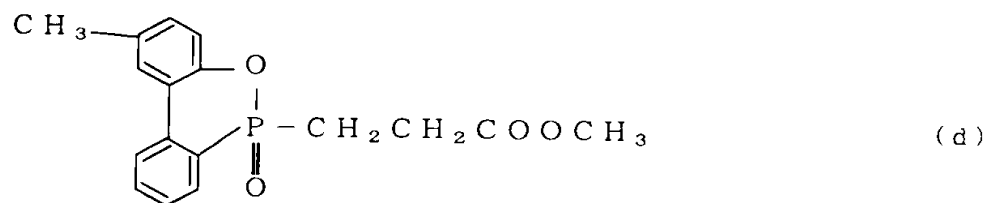
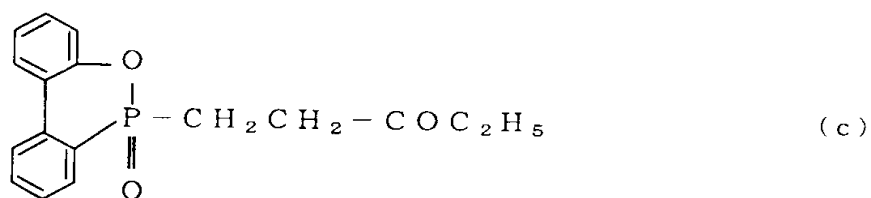
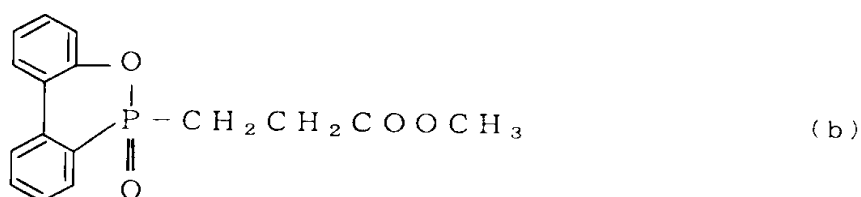
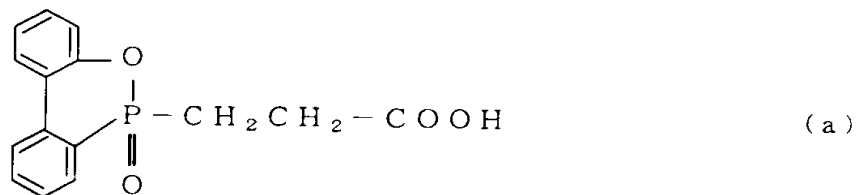
本発明の難燃性ポリエステル繊維に用いるポリマーは、リン原子を含有するリン化合物が共重合されたポリエステルであり、リン化合物とは、ポリエステルの構成成分であるジカルボン酸やジオールと反応してポリエステルに共重合することができる化合物である。このリン化合物の中で好ましい化合物は、ポリエステルの側鎖及び／又は末端にリン原子を導入することができる化合物であり、結晶性および非晶分子の配向性を乱すという観点から側鎖にリン原子を導入できる化合物が特に好ましい。

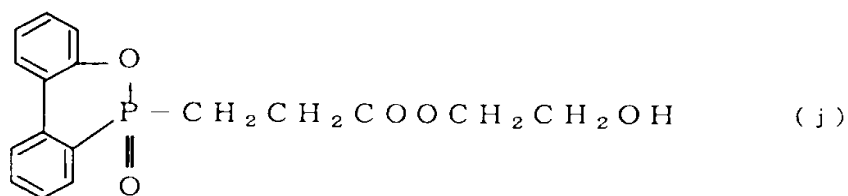
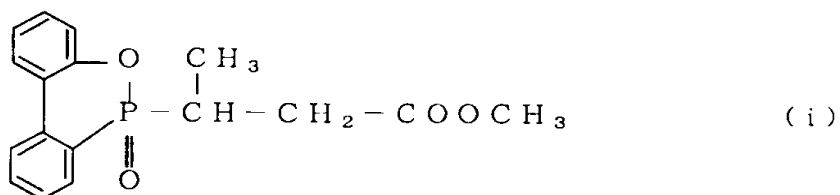
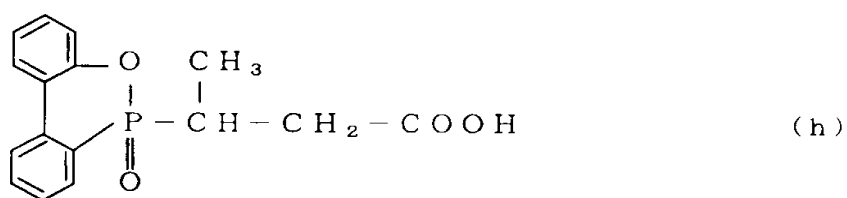
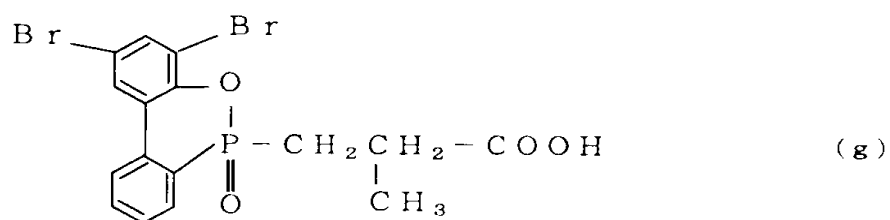
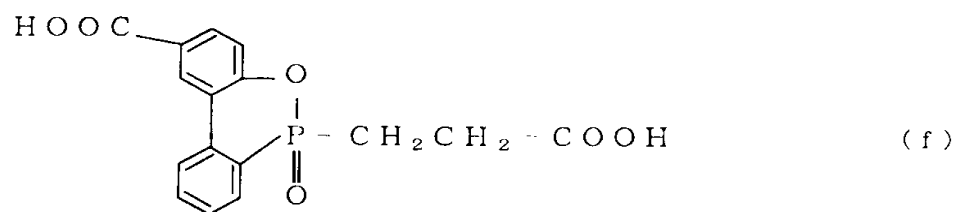
このリン化合物の例としては、一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

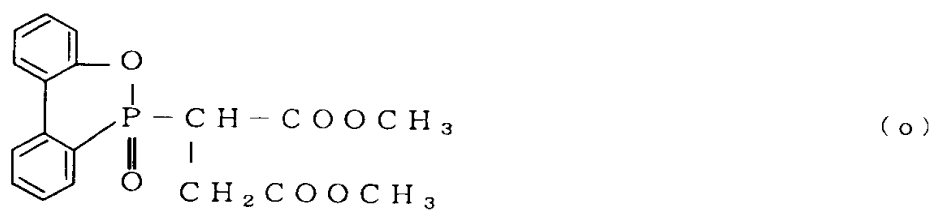
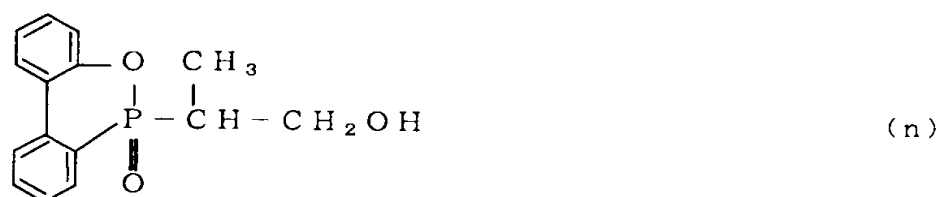
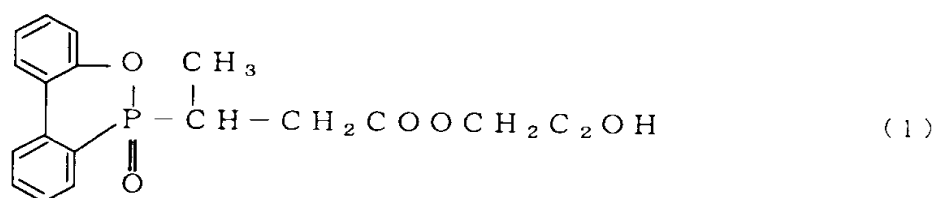
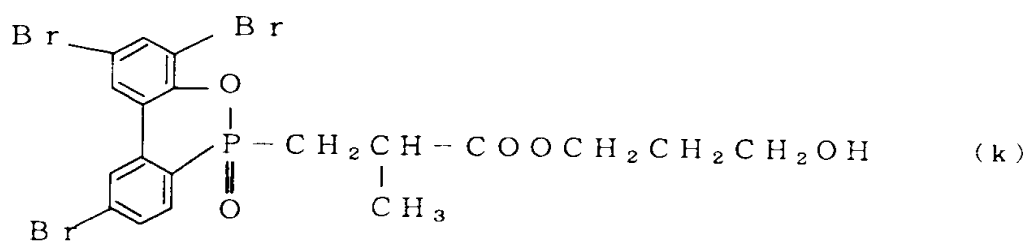


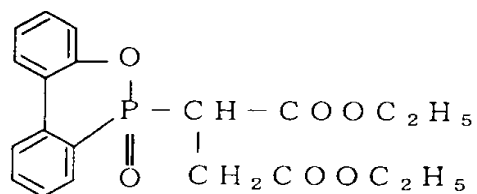
(式中、R1は1価のエステル形成性官能基であり、R2、R3は同じか又は異なる基であって、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10個の炭化水素基、R1より選ばれ、Aは2価もしくは3価の有機残基を表す。また、n1は1又は2であり、n2、n3はそれぞれ0～4の整数を表す。)

一般式 (1) の化合物の具体的な化合物としては下記 a ~ β の化合物が挙げられる。

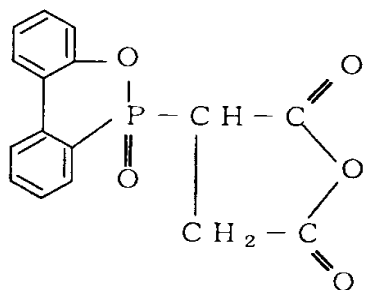




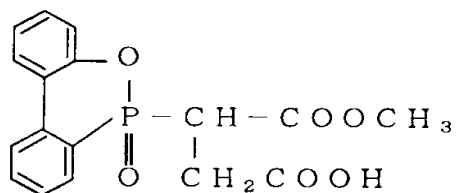




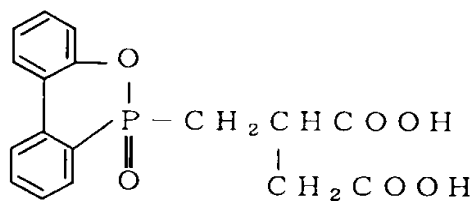
(p)



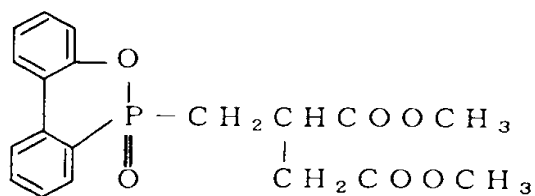
(q)



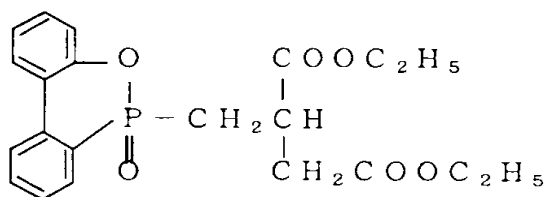
(r)



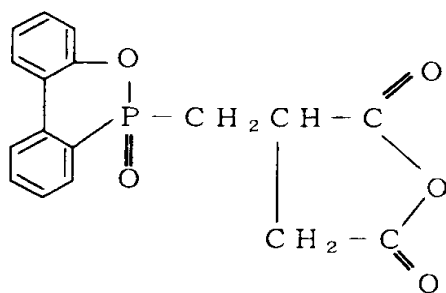
(s)



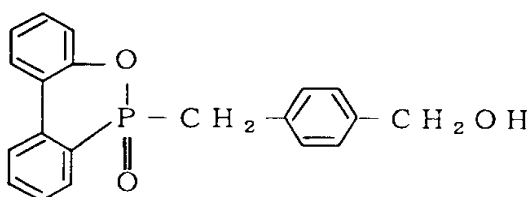
(t)



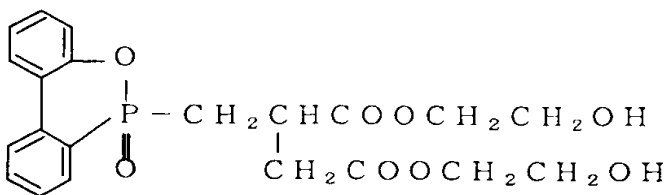
(u)



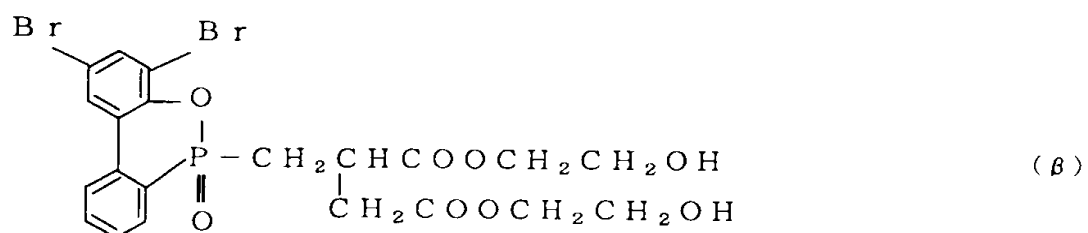
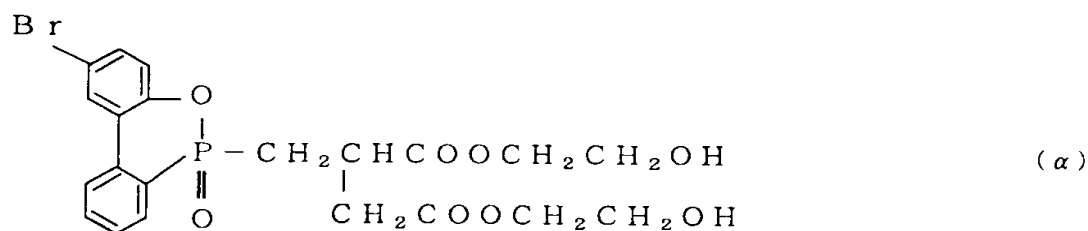
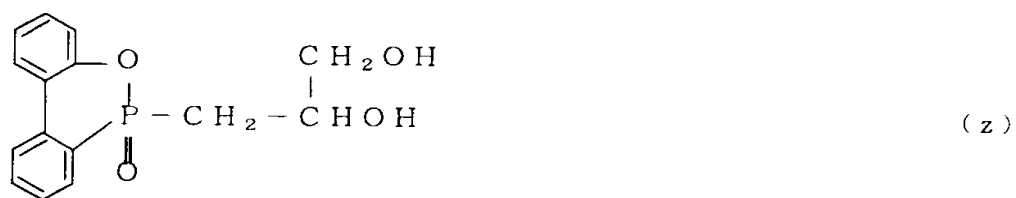
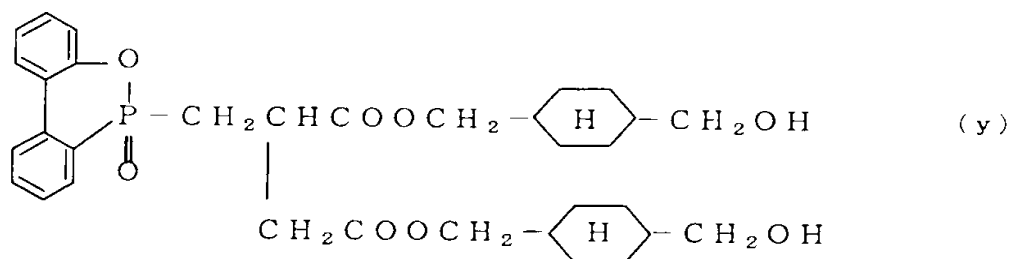
(v)



(w)



(x)



本発明における難燃性ポリエステル繊維の製造に用いられる共重合ポリエステルは、基本的には例えば特公昭55-41610号公報に記載されるような公知の方法で重合することができるが、該共重合ポリエステルの溶融押出機を用いて紡糸口金より吐出し、引取り速度1000m/分～4500m/分、好ましくは1500～4000m/分の範囲で溶融紡糸することによ

り得ることができる。

完成系を得る方法としては、紡糸と延燃を2ステップで行う方式あるいは1ステップで行う所謂スピンドロー方式、さらには糸条冷却後、非接触ヒーターにてダイレクトに延伸を行う方式のいずれでも構わない。この際重要な製造条件として、紡糸口金面の温度は、通常のポリエチレンテレフタレートの熔融紡糸で設定される温度よりも10℃～30℃低く設定することが肝要である。一般に、紡糸温度を下げるとポリマーの粘度が上昇し、紡糸張力が高くなるが、本発明における難燃繊維を製造する上ではポリマーの固有粘度を0.58～0.63 dl/gとし、熔融時の粘度を低減することで紡糸張力を適切な領域に設定することが重要となる。即ち、通常のポリエチレンテレフタレートと同様の設定温度で紡糸するとポリマー粘度の低下および重合度の低下が顕著となり紡糸張力が極端に低下し得られた繊維の強度は低く、耐摩耗特性に劣るものとなる。また、固有粘度を0.63 dl/gよりも高くすると熔融時の粘度が高く、紡糸時の張力も上昇するため分子の配向が進行し、染色性が低下する。逆に0.58 dl/g未満であると紡糸張力が極端に低下し、それに伴い強度も著しく低下するため、本発明の所期の目的を達成することが困難となる。

さらに、吐出ポリマーのせん断速度は分子配向制御および糸切れ抑制の観点から3000～9000 s⁻¹にすることが肝要である。即ち3000 s⁻¹未満であると熔融状態での分子配向が十分では無く、得られた繊維は強度が低く、耐摩耗性に劣るものとなる。また、これらの欠点を解消すべく延伸倍率を上げると得られた繊維の染色性が低下することになる。逆に9000 s⁻¹を超えると紡糸口金面、特にオリフィス周辺の汚れがひどくなるため、糸切れが発生し易く、いずれの場合も本発明の目的を達成することが困難となる。好ましくは3500～8500 s⁻¹である。

また紡糸口金面から冷却風の吹出し開始までの距離は80 mm以下、好ましくは70 mm以下にすることが肝要である。これはポリマーが吐出されてからできるだけ早い段階で冷却することで紡糸張力を高め、紡糸での高変形速度下での延伸を出来るだけ進行させ、後の延伸工程での低変形速度下での延伸倍率を少なくする方が完成系の分子配列は低くなるという点で好ましい

からであり、80 mmを超えると糸条の冷却が遅れるため紡糸張力が低下し、紡糸での延伸が進まないため、延伸工程での延伸倍率が高くなるため、結果として分子配向が高くなり染色性の観点で劣るものとなり、ひいては繊維の $\tan \delta_{\max}$ は0.250未満となり本発明の目的とする繊維を得る事が困難となる。さらに、延伸工程でのセット温度は155℃以上が好ましく、155℃未満ではセットが不十分であり、熱安定性に劣る。

このように、従来の難燃性ポリエステル繊維では到達が困難であった染色性と機械的特性を具備した繊維を得るには、上述の特定の製造条件、等を採用することによりはじめて達成することができるのである。

本発明における難燃ポリエステル繊維に用いられている共重合ポリエステルのリン原子の含有量は500～50,000 ppmであることが望ましく、500 ppm未満であると難燃性能に劣るばかりか、常圧での分散染色が困難となる。また、50,000 ppmを超えるとリン原子を含有するリン化合物の共重合量を多くする必要があり、その結果、ポリマーの融点が著しく低下し、紡糸が困難となるばかりか、得られた繊維の強度も低下するため好ましくない。より好ましくは1,500～30,000 ppm、更に好ましくは3,000～10,000 ppmである。

また、本発明における難燃ポリエステル繊維は $\tan \delta_{\max}$ が0.1740以上であることが望ましい。0.1740未満であると、染色性が極端に低下し、要求性能を満たさない。但し、フィラメントに関しては、染色性に関する要求性能が高く、0.220以上であることが必要である。0.220未満であると非晶部分の領域が少なくかつモビリティが低いために、染料の吸尽率が低く、しかも耐摩耗特性が低下する。さらに好ましくは0.230以上である。 $\tan \delta_{\max}$ の上限は特に限定はされないが、あまり高すぎると結晶性が大きく崩れるため、糸の強力に影響を及ぼす恐れがある。また、 $\tan \delta_{\max}$ を示す温度 (T_{α}) は下記式(2)を満足することが必要であり、

$$T_{\alpha} - 3.77 \times \ln(\text{dtpf}) \leq 137.0 \quad (\text{式2})$$

この範囲から外れると染色性が著しく低下する。より好ましくは135以下である。また、特に下限は限定されないが低すぎると耐熱性に劣るため65

以上であることが望ましい。

さらに、本発明における難燃ポリエステル繊維は下記式（３）を満足することが望ましく、

$$1.331 \leq SG - \frac{\sqrt{\Delta n}}{8.64} \leq 1.345 \quad (\text{式 } 3)$$

この範囲よりも低くなると結晶化度に対する分子配向度が高く、非晶部の緻密性が増し、染色性及び耐摩耗特性に劣る。逆に、この範囲よりも高くなると結晶化度に対する分子配向度が低くなりすぎ、染色性には優れるが繊維強度が低下するとともに、沸水収縮率が大きくなり熱安定性が低下する。より好ましくは以下の範囲である。

$$1.333 \leq SG - \frac{\sqrt{\Delta n}}{8.64} \leq 1.342$$

さらに、破断伸度（DE）は２０％～５０％であることが好ましい。２０％未満であると、耐摩耗特性が低下し、後加工通過時に毛羽が発生しする。逆に５０％を超えると繊維の熱安定性が低下するとともに製編織工程における張力で糸が不用に伸ばされ寸法安定性に問題が発生する。より好ましくは２５％～４５％である。

また、本発明における難燃ポリエステル繊維は、摩耗強さが摩擦子の往復運動回数にして６５００回以上であることが好ましい。６５００回未満であると後加工工程での毛羽立ち、白化などの問題が生じ、本発明の所期の目的を達成することが困難となる。より好ましくは６７００回以上である。

さらに、本発明における難燃ポリエステル繊維は、沸水収縮率（SHW）が１０％以下、更には９％以下であることが好ましい。SHWが１０％を超えると熱的安定性に劣り、後工程での寸法変化が著しく、布帛の風合いも粗硬なものとなり本発明の目的を達成することは困難となる。

なお、本発明でいう繊維はフィラメント及びステープルのいずれの形態をも含む。

また、本発明に係る難燃性ポリエステル繊維の一態様である白度に優れた繊維については、ハンター型色差計で測定したＬ値が６７以上のものとなる。この場合、酸化チタンなどのつや消し剤などを添加しても構わない。ポリエ

ステル繊維の l 値が67未満であると、衣料や後述するスエード調起毛織編物、等のインテリア用途など非常に高い白度の要求される分野には不向きとなるため、好ましくない。

なお、本発明難燃性ポリエステル繊維は耐加水分解性が前記式(4)で示される範囲であることが望ましい。

耐加水分解性が式(4)の範囲より大きいと、染色等の後工程通過時に繊維あるいは布帛としての強度が低下し、工程通過性が悪くなったり、製品の特性を損なうので好ましくない。

本発明における共重合ポリエステル繊維は、その単系繊維度は1dtex以下の極細から100dtex以上の極太まで任意である。用途により仮撚り、撚縮を施してよく、繊維の断面形状も丸、三角、中空、扁平、多葉等自由である。また、他のポリエステル、ポリエチレン、ポリアミド等との複合紡糸も可能である。

ここで、本発明の難燃ポリエステル繊維の好適な用途の一つとしてスエード調の起毛織編物が例示できる。この場合は、繊維繊維度を1.0dtex以下、好ましくは0.1~0.7dtexとする。繊維度が1.0dtexを超えると本発明の目的の一つとする風合いの改善効果が発揮されない。

上記の難燃ポリエステル繊維は、少なくとも一部に用いて製編織、もしくは不織布として使用される。但し、スエード調の起毛織編物を製造する場合は、平織、綾織、朱子織などが挙げられ、朱子織が好ましい。

本発明における編物としては、ニット、ウェルト、タックを組み合わせた組織であり、鹿子、天竺、モックロディーなどが挙げられ、モックロディーが好ましい。

本発明におけるスエード調織編物は、起毛することが必要である。起毛方法としては、一般的起毛方法が採用でき、起毛機としてはあざみの実を使うもの、針布を使うもの、サンドペーパーを使うものなどがあり、湿式または乾式のいずれも採用することができる。

起毛機としては、針布起毛機が好ましく、針布起毛機の中で、シリンダーの回転する方向に針先が向いているパイルロールと反対に向いているカウンターパイルロールが1本おき交互に装置されている複作用方式の針布起毛機

がより好ましく、編物の場合には油圧式のハイトルク針布起毛機がより好ましく、織物の場合は、シリンダーの正逆回転が可能な針布起毛機がより好ましい。

起毛は、起毛機に1回通すだけでもよいが、起毛の均一性や風合いを向上させるために、織編物の強度を考慮しながら、逐次強い起毛を進めて行き、数回以上の起毛を繰返すことが好ましい。また起毛は織編物の表のみだけでなく、裏も起毛することが好ましい。

本発明におけるスエード調織編物は、従来のスエード調織編物に比較して著しく柔らかい風合いを発現するものであり、K E S (Kawabata's Evaluation System for Fabrics) 風合い計測法として知られているK E S - F B 4 表面試験機により摩擦係数 (μ) を測定すると、ほぼ0.200~0.300の範囲内に入るものである。好ましくは0.200~0.270であり、より好ましくは順目方向と逆目方向との平均値が0.200~0.250である。

なお摩擦係数 (μ) はK E S - F B 4 表面試験機の手取説明書に記載されるように、次のようにして定義されるものである。

$$\mu = F / P$$

ここでF：摩擦力、P：布試料を押す摩擦子の標準荷重。

μ の値は、布の表面上を、移動する期間中変動する。故に、その平均摩擦係数 μ_a は次式で定義される。

$$\mu_a = \frac{1}{L_{\max}} \times \int_0^{L_{\max}} \mu \cdot dL$$

摩擦係数の変動は平均偏差MMDにより表わす。

$$MMD = \frac{1}{L_{\max}} \times \int_0^{L_{\max}} |\mu - \mu_a| \cdot dL$$

本発明におけるスエード調織編物の摩擦係数の変動 (MMD) はK E S - F B 4 表面試験機による測定時において、起毛織編物の順目方向と逆目方向との摩擦係数の変動について比較すると、その変動の大きさは順目方向 \geq 逆

目方向の場合、スエード調織編物の風合い、手ざわりの感触は著しくソフトであるが、順目方向<逆目方向の場合は、柔軟であっても手ざわりの感触が阻害される傾向がある。したがって逆目方向の摩擦係数の変動(MMD)をできる限り小さくすることが好ましい。

なお、前記これらのK E S - F B 4 表面試験機による摩擦係数及びその変動の値と人間による感触との相関は以下の実施例でも示すように著しい一致が認められた。

本発明における織編物は、通常のスエード織編物で実施されているポリウレタン樹脂の含浸処理は不要であるが、必要によりポリウレタン樹脂の含浸をすることができ、含浸後に起毛が実施される。

また、上述の起毛織編物の難燃性を高度に発揮するために、上述の起毛加工の後の染色加工時に同浴で5~15% o w f のリン及び／又はハロゲン系化合物のエマルジョン及び／又は分散物を吸尽加工することが望ましい。このリン及び／又はハロゲン系化合物のエマルジョン及び／又は分散物としてリン及び／又はハロゲン化アルキル、アリアル、アルキルアリアル等のリン酸エステルと臭素化脂肪族環状化合物、例えばヘキサブプロモシクロドデカン等のエマルジョン及び／又は水分分散物が例示される。吸尽加工された起毛織編物は、下記試験方法による残炎時間が3秒以下のものとなる。

垂直に立てた試料(1.5cm×20cm)の下端からライター炎を接炎し、試料に炎が着炎した時点で炎を退け、同時に試料の残炎時間を測定する(n=10回)。

本発明の難燃ポリエステル繊維は、さらに公知の難燃剤と組み合わせて、難燃性能の一層の向上を図ることも任意である。ここで言う組み合わせとは、例えば、ポリマー製造時に難燃剤を添加し、共重合またはブレンドする方法、紡糸時に難燃剤を練り込む方法、さらにはポリエステル繊維を後加工し、繊維の表面あるいは内部まで難燃剤を付着あるいはしみこませる方法などが含まれる。

ブレンド型の難燃剤としては例えば、テトラブプロモビスフェノール(TBA)、デカブプロモジフェニルオキサイド(DBDPO)、ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCD)、オクタブプロモジフェニルオキサイド、ビストリブプロモフェノキシエ

タン(BTBPE)、トリブロモフェノール(TBP)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、TBA ポリカーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレン、TBA エポキシオリゴマー・ポリマー、デカブロモジフェニルエタン、ポリジブロモフェニルオキサイド、ヘキサブロモベンゼンなどの臭素化合物、塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカンなどの塩素化合物などのハロゲン系難燃剤が挙げられる。または、リン酸エステル系、含ハロゲンリン酸エステル系、ポリリン酸塩、赤リンなどのリン系難燃剤、シリコーンポリマー粉末などのシリコーン系難燃剤、トリアジン化合物、メラニンシアヌレート、グアニジン化合物などの有機系難燃剤が挙げられる。さらに、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、窒素化グアニジン、五酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、ジルコニウム化合物、アルミン酸カルシウム、リン酸アンモン、炭酸アンモン、モリブデン化合物、錫酸亜鉛などの無機系難燃剤が挙げられる。上記の難燃剤は、記載のものに限定されず、その誘導体、類似体を含む。また、これら難燃剤は単一で使用しても、複数で使用しても構わない。

本発明にかかる難燃ポリエステル繊維は、織編物もしくは不織布とし、スエード調起毛織編物、等各種用途に使用することが可能である。即ち、染色性及び耐磨耗性、更には白度に優れた繊維特性が適用できる難燃性が要求される分野であればいかなる用途にも適合するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を説明する。なお、本発明の評価に用いた方法は以下の通りである。

(動的粘弾性特性)

レオバイブロン(DDV-01FP;オリエンテック社製)を用いて、110Hzの周波数下で20℃より1℃/分の速度で230℃まで昇温しながら、損失正接($\tan \delta$)を測定し、その最大値を $\tan \delta_{\max}$ とし、最大値を示す温度を T_{α} として評価した。

(密度; SG)

硝酸カルシウム4水和物と純水の混合液からなる密度勾配管により30℃

で測定した $n = 3$ の平均値とした。

(複屈折: Δn)

ベレックコンペンセーターを装着した偏向顕微鏡によりレターデーションと繊維径により求めた $n = 5$ の平均値とした。

(強度、伸度: DE)

テンシロン (オリエンテック社) によりゲージ長 200 mm、クロスヘッドスピード 200 mm/分の条件で強度および伸度をそれぞれ 5 回測定しその平均値で評価した。

(摩耗強さ試験)

基本的には JIS-L1095 (7.10.2 B法) に準拠し、糸摩耗試験機を用いて荷重を 0.098 N/tex、摩擦速度を 115 回/分として摩擦子を往復運動させ、破断するまでの往復回数を測定し、 $n = 10$ の平均値で評価した。

(沸水収縮率)

織度 (dtex) $\times 1 / 33.3$ g に相当する荷重を加え、原糸 50.0 cm の長さ に 予め印を付けておきガーゼに包んだ後、沸水中に 30 分間浸漬し、風乾した後同荷重を加えて印間の長さ (L) を測定し、以下の式で算出した。

$$SHW (\%) = (50 - L) / 50 \times 100$$

(難燃性評価)

消防安第 65 号に準拠して限界酸素指数 (LOI) で評価した。

(L^* ; 明度)

分光測色計 (ミノルタ CM-3700D) により測定径 8 mm ϕ 、光源 D65、視野 2° の条件で L^* 値を 3 回測定し、その平均値で評価した。

(耐光堅牢度)

試料を紫外線ロングライフフェード・オ・メーター (FAL-AU/H/BR) を使用して、照射温度 (BPT): $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 。照射時間 40 時間の条件で光退色させ、グレースケール基準にて級判定した。

(固有粘度 [IV])

フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒中 (重量比 3:2) 30°C

で測定し、その相対粘度から常法により求めた。

(色調 (L 値、b 値))

重合体の色調を表わす L 値及び b 値はハンター型色差計を用いて測定した値であり、L 値が大きい程白度が向上していることを示し、b 値が大きい程黄色味の強いことを示している。即ち、L 値が大きく、b 値が小さいほど色調が良好であることを示す。

(リン含有量)

得られた重合体のリン原子に由来する蛍光 X 線を測定し、その発光強度より算出した。

(難燃性)

限界酸素指数 (LOI 値) を常法に従って測定評価した。

(耐加水分解性)

延伸系を 130℃純水中密閉系で 60 分間処理し、処理前後の固有粘度の変化から前記式 2 に従って算出した。なおサンプルは、常法により熔融紡糸した低配向未延伸系を最大延伸倍率 $\times 0.7$ の延伸倍率で延伸、セットして得られた 56 デシテックス 24 フィラメントのマルチフィラメントで行われる。固有粘度は上述の測定法により求めたものである。

(KES-FB4 表面試験)

測定条件は以下のとおりとした。

標準荷重: $P = 50 \text{ gf}$

接触子: 直径 0.5 mm の鋼性ワイヤーで表面がおおわれた摩擦子をもつ所定のバランス棒

接触面積: $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} = 25 \text{ mm}^2$

接触子移動速度: 1 mm/sec

試料張力: 200 gf/cm

試料の大きさ: $20 \times 20 \text{ cm}$

感度: $\text{SENS} 2 \times 5$

記録計感度: X 軸 0.1 V/cm

Y 軸 0.5 V/cm

(残炎時間)

経編地のタテ方向及びヨコ方向の各々について $1.5\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ に裁断したものを試料とする。垂直に立てた試料の下端からライター炎を接炎し、試料に炎が着炎した時点で炎を退け、同時に試料の残炎時間を測定する。測定はタテ方向の試料及びヨコ方向の試料に対して5回ずつ実施する。

(実施例1)

テレフタル酸をカルボン酸成分とし、エチレングリコールをグリコール成分とし、前記のリン含有化合物(s)をリン原子含有量が 6000 ppm となるよう共重合させたリン原子含有共重合ポリエステルを用いて紡糸温度 262°C 、せん断速度 6010 s^{-1} 、引取り速度 1450 m/分 で、紡糸口金面から冷却風の吹出し開始までの距離を 65 mm として熔融紡糸した後、通常の条件にて2.79倍に延伸し、167デシテックス48フィラメントの完成系を得た。得られた系を筒編地とした後精練を行い風乾の後、分散染料(Dianix Black BG-FS200%; ダイスタージャパン製)により浴比1:50、染料濃度 $20\% \text{ owf}$ の条件の下、 130°C で60分間、染色を行い、乾燥後、測色計により明度(L^*)を測定すると共に耐光堅牢性についても評価した。得られた布帛は、難燃性はもちろんのこと染色性、耐光堅牢性共に優れていた。また、系での耐摩耗特性にも優れていた(表1参照)。

(実施例2)

せん断速度 4307 s^{-1} 、引取り速度を 1300 m/分 、延伸倍率を2.88倍として、56デシテックス24フィラメントの完成系を得た以外は実施例1と同法にて布帛を得た。得られた布帛は、難燃性はもちろんのこと染色性、耐光堅牢性共に優れていた。また、系での耐摩耗特性にも優れていた(表1参照)。

(実施例3)

せん断速度 3676 s^{-1} 、引取り速度を 3000 m/分 、口金面から冷却風の吹出し開始までの距離を 35 mm 、延伸倍率を1.67倍としてスピンドロー方式にて84デシテックス24フィラメントの完成系を得た以外は実施例1と同法にて布帛を得た。得られた布帛は、難燃性はもちろんのこと染色性、耐光堅牢性共に優れていた。また、系での耐摩耗特性にも優れていた(表1参照)。

(実施例 4)

リン原子の含有量を 3500 ppm とし、紡糸温度を 265℃ とした以外は実施例 1 と同法にて 167 デシテックス 48 フィラメントの完成系を得た。得られた布帛は、難燃性はもちろんのこと染色性、耐光堅牢性共に優れていた。また、系での耐摩耗特性にも優れていた (表 1 参照)。

(実施例 5)

延伸時の延伸倍率を 3.4 倍とした以外は実施例 1 と同法にて完成系を得た。得られた系は難燃性、染色性、および耐光堅牢性には優れているものの摩耗特性に劣っており、さらに編み立て時に毛羽が発生し、製編が困難であるといった課題が残った (表 1 参照)。

(実施例 6)

延伸時の延伸倍率を 2.1 倍とした以外は実施例 1 と同法にて完成系を得た。得られた系は難燃性、染色性、摩耗特性および耐光堅牢性には優れているものの製編時のテンションにより寸法変化が生じ編立て性に劣るといった課題が残った (表 1 参照)。

(実施例 7)

延伸工程でのセット温度を 145℃ として完成系を得た以外は実施例 1 と同法にて布帛を得た。得られた布帛は難燃性、染色性、摩耗特性および耐光堅牢性には優れているものの熱による寸法安定性が低く、染色後は粗硬な風合いとなった点で課題が残った (表 1 参照)。

(実施例 8)

紡糸温度 262℃、せん断速度 8417 s^{-1} 、引取り速度 2450 m/分、紡糸口金面から冷却風の吹出し開始までの距離を 25 mm としてスピンドロー方式により予熱ローラー温度を 85℃、セットローラー温度を 150℃ とし、延伸倍率を 1.63 として 100 デシテックス 216 フィラメントの完成系を得た以外は実施例 1 と同法にて布帛を得た。得られた布帛は、難燃性はもちろんのこと染色性、耐光堅牢性共に優れていた。また、系での耐摩耗特性にも優れていた (表 1 参照)。

(実施例 9)

紡糸温度 265℃ で 4350 ホールの紡糸口金からポリマーを吐出し、引

取り速度 1263 m/分で紡糸を行い、得られた 14486 デシテックスの
トウを延伸セット後、クリンパーにより捲縮を付与した後、カットして短繊維
を得た。ついで、開繊後、カーディングを行い、単繊維繊度 1.7 デシテ
ックス、平均繊維長 5.1 mm のカードウェブを得た。なお、得られた短繊維
の強度は 4.61 cN/dtex、伸度は 27.5%、 $\tan \delta_{\max}$ は 0.174
5、 T_{α} は 135.5℃、密度は 1.3841 g/cm³、 Δn は 0.166 であ
った。得られたウェブの難燃性は極めて優れたものであった。

(比較例 1)

リン原子含有量が 300 ppm となるよう共重合させたリン原子含有共重
合ポリエステルを用い、紡糸温度を 269℃ として完成系を得た以外は実施
例 1 と同法にて完成系を得た。得られた系は染色性および難燃性に劣ってい
た (表 1 参照)。

(比較例 2)

リン原子含有量が 60000 ppm となるよう共重合させたリン原子含有
共重合ポリエステルを用い、紡糸温度を 260℃ とし、さらに延伸倍率を 2.
59 とした以外は実施例 1 と同法にて完成系を得た。紡糸、延伸時の糸切れ
が多く、操業性に問題があった。また、得られた系は染色性および難燃性に
優れていたが、強力および摩耗特性に劣っていた (表 1 参照)。

(比較例 3)

紡糸口金面から冷却風の吹出し開始までの距離を 120 mm とし、延伸倍
率を 2.92 とした以外は実施例 1 と同法にて布帛を得た。得
られた繊維の $\tan \delta_{\max}$ は 0.237 と低く、得られた布帛は染色性に劣
っていた (表 1 参照)。

(比較例 4)

せん断速度を 2161 s⁻¹ とした以外は実施例 1 と同法にて完成系を得た。
得られた繊維の $\tan \delta_{\max}$ は 0.231 と低く、しかも強度及び耐摩耗性
に劣っていた (表 1 参照)。

(比較例 5)

せん断速度を 12603 s⁻¹ とした以外は実施例 1 と同法にて紡糸を試み
たが、紡糸時に糸切れが多発し、繊維が得られなかった (表 1 参照)。

(比較例 6)

リン原子含有化合物を(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸として完成系を得た以外は実施例 1 と同法にて布帛を得た。得られた繊維の $\tan \delta_{\max}$ は 0.230 と低く、布帛は染色性に劣っており、さらに系の耐摩耗性にも劣っていた(表 1 参照)。

(実施例 10)

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸 1242 部、リン化合物(x)117 部(50%のエチレングリコール溶液として)と 850 部のエチレングリコールを仕込み、さらに三酸化アンチモンを 24.1 部(14g/L のエチレングリコール溶液として)、二酸化ゲルマニウム 15 部(8g/L のエチレングリコール溶液として)、トリエチルアミン 5.2 部、二酸化チタン 22 部(23.5%のエチレングリコール溶液として)を加えて 230℃、ゲージ圧 2.5kg/cm² でエステル化に生成する水を逐次除去しながら 2 時間エステル化反応を行った。続いて、酢酸コバルト 4 水和物 9.6 部(20g/L のエチレングリコール溶液として)を添加し、1 時間で系の温度を 275 度まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて 0.1mmHg とし、この条件下で 1 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの固有粘度は 0.65 でリン含有量 3500ppm であった。このポリマーを常法により、紡糸、延伸して得た 56 デシテックス 24 フィラメント ($\tan \delta_{\max}$: 0.252、 $T\alpha$: 130.3℃、密度: 1.3785g/cm³、 Δn : 0.119) のメリヤス編みサンプルを作成した。紡糸操業製は良好であった。難燃性、耐加水分解性を表わす尺度である %B. B. 及び色相を測定した。結果を表 2 に示す。

(実施例 11)

実施例 9 において、触媒添加量を表 1 のように変更し、及び蛍光増白剤 (HostaluxKS: クラリアント社製)16.5 部(2 重量%エチレングリコール溶液として)をエステル化後に添加したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。なお、紡糸操業製は良好であった。

得られた繊維の $\tan \delta_{\max}$ は 0.251、 $T\alpha$ は 130.1℃、密度は 1.3787g/cm³、 Δn は 0.122 であった。

(実施例 12)

実施例 9 において、リン含有量がリン原子として 6000ppm になるように変更し、蛍光増白剤(HostaluxKS: クラリアント社製)16.5 部(2 重量%エチレングリコール溶液として)をエステル化後に添加したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。なお、紡糸操業製は良好であった。

なお、得られた繊維の $\tan \delta_{\max}$ は 0. 267、 T_{α} は 128. 9℃、密度は 1. 3777 g/cm³、 Δn は 0. 110 であった。

(実施例 13)

実施例 9 において、リンの種類、リン含有量、触媒量を表 2 のように変更し、蛍光増白剤(HostaluxKS: クラリアント社製)16.5 部(2 重量%エチレングリコール溶液として)をエステル化後に添加したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。なお、紡糸操業製は良好であった。

なお、得られた繊維の $\tan \delta_{\max}$ は 0. 262、 T_{α} は 129. 0℃、密度は 1. 3773 g/cm³、 Δn は 0. 122 であった。

(実施例 14)

リン含有化合物として前記の化合物 S を使用し、テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、リン原子含有量が 6, 000ppm になるように重合させて得られたリン含有共重合ポリエステルを用いて単繊維繊維度が 0. 36dtex ($\tan \delta_{\max}$: 0. 223、 T_{α} : 120. 1℃、密度: 1. 3735 g/cm³、 Δn : 0. 109)、0. 46dtex ($\tan \delta_{\max}$: 0. 236、 T_{α} : 121. 8℃、密度: 1. 3716 g/cm³、 Δn : 0. 118) および 0. 65dtex ($\tan \delta_{\max}$: 0. 253、 T_{α} : 122. 0℃、密度: 1. 3716 g/cm³、 Δn : 0. 107) のリン含有ポリエステル極細繊維のマルチフィラメントを得た。これらのマルチフィラメントをトータル繊維度がそれぞれ 167デシテックスになるように合撚し、これらのリン含有ポリエステル極細繊維をパイル部とし、レギュラーのポリエチレンテレフタレート繊維(単繊維繊維度 2. 2dtex、56dtex のマルチフィラメント)をグラウンド部とするモックロディの丸編地を得た。なお編条件は針本数 28 ゲージ、編み径 33 インチ、パイル部/グラウンド部 = 35/65 (重量比)、反物のメートル当りの重量は 500 g であった。

なお、比較のために、同様にして、レギュラーポリエチレンテレフタレー

トの 0.36 dtex のマルチフィラメントをパイル系としたモックロディ丸編地を得た。これらの編地を分散染料（クラリアントジャパン（株）製の Foron Yellow Brown 1.0% o w f、Foron Red RDGL 0.3% o w f、Foron Navy S2GL 1.2% o w f）及び分散剤（三洋化成（株）製のイオネット R A P）0.5 cc/l、酢酸（80% 溶液）0.5 cc/l、浴比 1 : 30、染色温度 130℃ で 60 分間の染色後、常法により徐冷洗浄し、乾燥した。

得られた染色編地と（株）日機製の油圧式起毛機を用い、起毛回数を表 8 回、裏 2 回の両面起毛を実施した。得られた起毛編み地の K E S - F B 4 表面試験機による測定結果を表 3 に示した。

なお、風合いは、10 人のパネラーによって各起毛編物を優◎、良○、やや不良△、不良×のランク付けで評価した結果で示した。

本発明の起毛編物は順目方向、逆目方向のいずれの場合にも摩擦係数は、レギュラーポリエチレンテレフタレート繊維使いの比較例に比べて低い値を示し、摩擦係数の変動は順目方向と逆目方向の差が小さく、むしろ逆目方向の変動が小さい方がより優れた風合であることがわかる。

（実施例 15）

3 枚箆の 28 G トリコット経編機を使用してリン含有化合物として化学式 (S) の化合物を使用し、テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、リン原子含有量が 6,000 ppm になるように重合させて得られたリン含有共重合ポリエステルを紡糸して得られた 84 dtex / 72 f (tan δ max : 0.253、Tα : 126.7℃、密度 : 1.3774 g/cm³、Δn : 0.116) および 56 dtex / 24 f (tan δ max : 0.257、Tα : 128.7℃、密度 : 1.3770 g/cm³、Δn : 0.105) を全ての箆に配して下記条件で編立てた。

| | |
|-------------------------|---------------|
| フロント箆 : 84 dtex 72 f | 1 - 0 / 3 - 4 |
| ミドル箆 : 56 dtex 24 f | 1 - 0 / 2 - 3 |
| ミドル箆 : 56 dtex 24 f | 1 - 0 / 1 - 2 |
| 上編密度 : 72 コース × 28 ウェール | |
| 編立幅 : 267 cm | |

この生機を起毛、リラックス精錬、染色、乾燥、仕上げセットを施し、仕上

げ幅 150 cm 仕上げ密度 68 コース × 47 ウエールの起毛染色仕上げ経編地を得た。

また、上記染色工程において、同浴にて 10% owf 量のリン、ハロゲン系化合物のエマルジョンを吸尽加工した。得られた経編地の難燃性能について残炎時間を測定したところ、生地の手方向については 0 秒、0 秒、0 秒、0.6 秒、0.4 秒、ヨコ方向については 0.4 秒、0 秒、0.6 秒、0.8 秒、0 秒であった。

(実施例 16)

2 枚箴の 32 G トリコット経編機を使用して実施例 14 と同法にて得られた 70 d t e x / 108 f ($\tan \delta_{\max}$: 0.222、 $T\alpha$: 120.3℃、密度: 1.3738 g/cm³、 Δn : 0.112)、33 d t e x / 24 f ($\tan \delta_{\max}$: 0.252、 $T\alpha$: 126.3℃、密度: 1.3778 g/cm³、 Δn : 0.118) を全ての箴に配して下記条件で編立てた。

フロント箴: 70 d t e x 108 f 1-0/3-4

ミドル箴 : 33 d t e x 24 f 1-0/2-3

上編密度 : 90 コース × 32 ウエール

編立幅 : 329 cm

この生機を起毛、リラックス精錬、染色、乾燥、仕上げセットを施し、仕上げ幅 150 cm 仕上げ密度 80 コース × 67 ウエールの起毛染色仕上げ経編地を得た。

また、上記染色工程において、同浴にて 10% owf 量のリン、ハロゲン系化合物のエマルジョンを吸尽加工した。得られた経編地の難燃性能について残炎時間を測定したところ、生地の手方向については 0 秒、0 秒、0 秒、0 秒、0.4 秒、ヨコ方向については 0.4 秒、0 秒、0 秒、0.6 秒、0.7 秒であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、長期に安定した難燃性を有しながら、染色性および耐摩耗性と熱安定性に優れた難燃ポリエステル繊維を、また高度な難燃性と良好な白度及び耐加水分解性を兼ね備えた難燃性ポリエステル繊維を経済的かつ

効率良く得ることができる。また、当該繊維を用いた起毛織編物は、表面タッチが柔らかく、高級スエード外観を有するとともに、摩擦、摩耗等の耐久性に優れるために、自動車、車内内装用、装飾用、玩具、家具、履物、靴、鞆、袋物、ベルト、手袋、装幀等広く、インテリア分野、衣料分野などの各種用途に提供できる。更に、本発明に係る難燃性ポリエステル繊維は、衣服、寝衣、等の衣料、カーテン、ブラインド、壁紙、等のインテリア用品、安全ネット、養生シート、工事用メッシュシート、工事用シート、等の産業資材、側地、詰め綿などの寝具類、毛布、テントイ、シート、幕、防災頭巾、椅子張地、自動車ボディカバー、等の防災製品、パティションクロス、人工樹木、等のオフィス用品、スピーカー用グリルクロス、等の家電製品、シート側地、カーテン、スクリーン、等の鉄道車両用品、シート側地、カーテン、等の自動車用品、船舶や飛行機用の毛布、空調用フィルター、等に提供することが可能であり、工業的利用価値は極めて大きい。

表 1

| ポリマー | リン化合物 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|--------------------------|--------|--------|---------|--------|------------|------------|----------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|
| | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 | 側鎖型 |
| リン原子含有量(ppm) | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 300 | 60000 | 6000 | 6000 | 6000 | 主鎖型 |
| 揮発性 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.610 | 0.560 | 0.605 | 0.605 | 0.605 | 0.605 |
| 紡糸条件 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 269 | 260 | 262 | 262 | 262 | 262 |
| せん断速度 (s ⁻¹) | 6010 | 4307 | 3676 | 6010 | 7067 | 4369 | 6010 | 8417 | 6010 | 6010 | 6010 | 6010 | 6010 | 2161 | 12603 | 6010 |
| 冷却開始距離 (mm) | 65 | 35 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 25 | 65 | 25 | 65 | 65 | 120 | 65 | 65 | 65 |
| 引取速度 (m/分) | 1450 | 1300 | 3000 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 2450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 |
| 予熱温度 (°C) | 80 | 80 | 100 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 85 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| ヒート温度 (°C) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 145 | 160 | 150 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| 延伸倍率 | 2.79 | 2.88 | 1.67 | 2.79 | 3.40 | 2.10 | 2.79 | 1.63 | 2.79 | 1.63 | 2.79 | 2.59 | 2.92 | 2.92 | — | 2.79 |
| 原系特性 | 167 | 56 | 84 | 167 | 167 | 167 | 167 | 167 | 167 | 100 | 167 | 167 | 167 | 167 | — | 167 |
| フィラメント数 | 48 | 24 | 24 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 | 216 | 48 | 48 | 48 | 48 | — | 48 |
| tan δ _{max} | 0.259 | 0.258 | 0.258 | 0.253 | 0.253 | 0.258 | 0.258 | 0.266 | 0.236 | 0.236 | 0.200 | 0.291 | 0.237 | 0.231 | — | 0.230 |
| Tα (°C) | 129.0 | 128.8 | 128.1 | 130.8 | 129.8 | 127.4 | 128.2 | 127.4 | 122.1 | 122.1 | 133.9 | 124.9 | 132.3 | 130.2 | — | 133.9 |
| Δn | 0.120 | 0.108 | 0.099 | 0.121 | 0.132 | 0.110 | 0.110 | 0.101 | 0.118 | 0.118 | 0.146 | 0.074 | 0.134 | 0.138 | — | 0.152 |
| SG (g/cm ³) | 1.3770 | 1.3772 | 1.3699 | 1.3788 | 1.3802 | 1.3769 | 1.3769 | 1.3687 | 1.3718 | 1.3718 | 1.3745 | 1.3778 | 1.3780 | 1.3780 | — | 1.3755 |
| SG-Δn/8.64 | 1.337 | 1.339 | 1.333 | 1.339 | 1.338 | 1.339 | 1.339 | 1.332 | 1.332 | 1.332 | 1.330 | 1.346 | 1.336 | 1.335 | — | 1.330 |
| 破断強度 (cN/dtex) | 4.15 | 4.29 | 3.82 | 4.25 | 4.46 | 3.34 | 4.11 | 4.05 | 4.05 | 4.05 | 4.35 | 3.55 | 4.18 | 4.22 | — | 4.22 |
| 破断伸度 (DE%) | 32.3 | 32.7 | 34.2 | 32.8 | 12.6 | 64.1 | 32.5 | 34.7 | 34.7 | 34.7 | 31.9 | 33.0 | 33.5 | 34.0 | — | 34.3 |
| SHW (%) | 8.5 | 8.6 | 9.3 | 8.2 | 10.2 | 7.8 | 12.3 | 6.9 | 6.9 | 6.9 | 7.9 | 11.1 | 9.3 | 9.3 | — | 9.1 |
| LOI | 29.0 | 29.1 | 29.2 | 27.8 | 28.9 | 29.0 | 29.1 | 29.0 | 29.0 | 29.0 | 23.4 | 34.2 | 28.9 | 29.2 | — | 29.2 |
| 摩耗強さ (回) | 8730 | 8239 | 8188 | 10147 | 6120 | 8844 | 8545 | 7720 | 13290 | 7720 | 13290 | 5834 | 8765 | 6403 | — | 6403 |
| L [*] 値 | 15.3 | 15.2 | 15.1 | 15.4 | 15.3 | 15.2 | 15.2 | 15.2 | 15.3 | 15.3 | 16.5 | 14.8 | 15.2 | 15.4 | — | 16.1 |
| 高光堅牢度 (級) | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4~5 | 4 | 5 | 3~4 | 4~5 | 4~5 | — | 4~5 |
| 備考 | | | スピンロー方式 | | 製膜時に毛羽発生あり | 製膜時に寸法変化あり | 寸法安定性が低い | スピンロー方式 | | | | 紡糸系切れ多い | | | 紡糸不能 | |

表 2

| | リン化合物 | | 重合触媒添加量(ppm) | | | | 蛍光増白剤 | | ポリマー特性 | | | 難燃性 | 耐加水分解性 |
|-------|-------|----------|--------------|-----|----|--------|----------|----------|--------|-------|------|-----|--------|
| | 種類 | 添加量(ppm) | G | S | C | S+2G+C | 添加量(ppm) | IV(dl/g) | L | b | %B.B | | |
| 実施例10 | (x) | 3500 | 75 | 188 | 30 | 368 | - | 0.65 | 71.1 | 3.59 | 0.3 | 27 | 0.3 |
| 実施例11 | (x) | 3500 | 75 | 150 | 15 | 355 | 220 | 0.64 | 73.9 | -0.75 | 0.33 | 27 | 0.33 |
| 実施例12 | (x) | 6000 | 75 | 188 | 30 | 365 | 220 | 0.61 | 70.8 | 0.5 | 0.35 | 28 | 0.35 |
| 実施例13 | (y) | 6000 | 75 | 150 | - | 300 | 220 | 0.63 | 73.3 | -0.52 | 0.43 | 28 | 0.43 |

請 求 の 範 囲

1. 下記式(1)～(3)を満足するリン原子の含有量が500～50,000ppmのリン化合物共重合ポリエステルからなることを特徴とする難燃ポリエステル繊維。

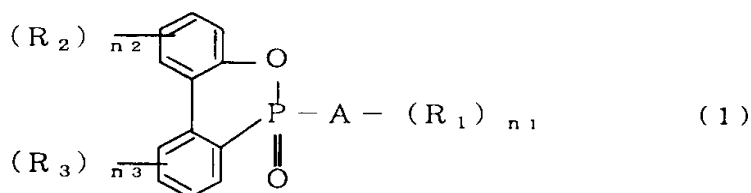
$$\tan \delta_{\max} \geq 0.1740 \quad (\text{式1})$$

$$T\alpha - 3.77 \times \ln(\text{dtpf}) \leq 137.0 \quad (\text{式2})$$

$$1.331 \leq SG - \frac{\sqrt{\Delta n}}{8.64} \leq 1.345 \quad (\text{式3})$$

(ここで、 $\tan \delta_{\max}$ は動的粘弾性測定における損失正接の最大値を、 $T\alpha$ は損失正接が最大となる温度を表し、dtpf は単繊維織度 (dtex) を、SG は密度 (g/cm³) を、 Δn は複屈折をそれぞれ表す。)

2. 下記一般式(1)で示されるリン化合物を添加して得られる共重合ポリエステルを用いたことを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維。



(式中、R1は1価のエステル形成性官能基であり、R2、R3は同じか又は異なる基であって、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10個の炭化水素基、R1より選ばれ、Aは2価もしくは3価の有機残基を表す。また、n1は1又は2であり、n2、n3はそれぞれ0～4の整数を表す。)

3. 糸摩耗試験において0.098N/texの荷重下での摩耗切断までの回数が6500回以上であることを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維。

4. 引張破断伸度(DE)が20～50%であることを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維。

5. 沸水収縮率(SHW)が10%以下であることを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル繊維。

6. ハンター型色差計で測定したL値が67以上、b値が10.00以下であり、下記式(4)を満足することを特徴とする請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維。

$$\%B.B. < 0.5 \quad (\text{式4})$$

(但し、%B.B.は130℃の純水中密閉系に6時間浸漬した時のエステル結合の切れる度合いを示し、浸漬前の固有粘度を $[\eta]_i$ 、浸漬後を $[\eta]_f$ としたとき下記式(5)で求められる。なお、固有粘度はフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合溶媒(重量比3/2)中、30℃で測定した値を用いる。)

$$\%B.B. = 0.244 \times \{ [\eta]_f^{-1.471} - [\eta]_i^{-1.471} \} \quad (\text{式5})$$

7. リン化合物共重合ポリエステルは、有機蛍光増白剤0.01~1重量%を含有し、しかも重縮合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物を下記式(6)~(9)を同時に満足する量を含有することを特徴とする請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維。

$$30 \leq S \leq 400 \quad (\text{式6})$$

$$10 \leq G \leq 100 \quad (\text{式7})$$

$$5 \leq C \leq 40 \quad (\text{式8})$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400 \quad (\text{式9})$$

(但し、S、G及びCはそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

8. 請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする難燃性ポリエステル繊維物。

9. 請求項8記載の難燃性ポリエステル繊維物に起毛処理を施した起毛繊維物であって、KES-FB4における表面試験機による繊維物表面の摩擦係数が0.200~0.300であることを特徴とするスエード調起毛繊維物。

10. 請求項8記載の難燃性ポリエステル繊維物に起毛処理を施した起毛繊維物であって、下記試験方法による残炎時間が3秒以下であることを特徴とする難燃ポリエステル起毛経編地。

垂直に立てた試料(1.5cm×20cm)の下端からライター炎を接炎し、試料に炎が着炎した時点で炎を退け、同時に試料の残炎時間を測定す

る。

11. 請求項1記載の難燃性ポリエステル繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする難燃性ポリエステル不織布。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ D01F6/84 301, D03D15/00, 25/00, D04H1/42,
C08G63/692, 63/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ D01F6/84 301-6/86 307, D03D15/00, 25/00,
D04H1/42, C08G63/692, 63/78-63/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | US, 4157436, A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 05 June, 1979 (05.06.79), Claim, EXample7 & JP, 52-47891, A & DE, 2646218, A & FR, 2327996, A & US, 4127590, A & GB, 1534092, A & DE, 2646218, A & CA, 1075848, A & CA, 1077499, A & DE, 2646218, C & JP, 55-41610, A & FR, 2327996, A & IT, 1078706, A & DE, 2660334, A | 1-10 |
| A | JP, 62-133113, A (日本エステル株式会社), 16 June, 1987 (16.06.87), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | US, 3941752, A (Hoechst Aktiengesellschaft), 02 March, 1976 (02.03.76), Claim & BE, 820010, A & NO, 743328, A & FI, 268574, A & NL, 7412116, A & DE, 2346787, A & FR, 2243958, A | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2000 (11.04.00)

Date of mailing of the international search report
25 April, 2000 (25.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| | & DK, 487074, A & JP, 50-56488, A & BR, 7407703, A & DD, 114827, C & ZA, 7405811, A & CH, 571030, A & SE, 7411623, A & DD, 120208, C & LU, 70911, A & DK, 465076, A & DK, 465176, A & AT, 744474, A & ES, 429952, A & GB, 1469349, A & AT, 587676, A & IT, 1021374, A & CA, 1037294, A & HK, 58278, A & MY, 43578, A & IE, 40029, B & FI, 800178, A & US, 30783, E | |
| A | JP, 6-16796, A (Teijin Limited), 25 January, 1994 (25.01.94), Claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, 6-287414, A (Toray Industries, Inc.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims (Family: none) | 1-10 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F6/84 301, D03D15/00, 25/00, D04H1/42,
C08G63/692, 63/82

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F6/84 301-6/86 307, D03D15/00, 25/00,
D04H1/42, C08G63/692, 63/78-63/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WP1/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | US, 4157436, A (Toyo Boseki Kabu shiki Kaisha), 5. 6月. 1979 (05. 06. 79) Claim, Example 7 & JP, 52-47891, A & DE, 2646218, A & FR, 2327996, A & US, 4127590, A & GB, 1534092, A & DE, 2646218, A & CA, 1075848, A & CA, 1077499, A & DE, 2646218, C & JP, 55-41610, A & FR, 2327996, A & IT, 1078706, A & DE, 2660334, A | 1-10 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 00

国際調査報告の発送日

25.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4 S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

| C (続き) . | 関連すると認められる文献 | 訂正箇所 |
|-----------------|--|------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の... | |
| A | JP, 62-133113, A (日本エステル株式会社), 1 6. 6月. 1987 (16. 06. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | US, 3941752, A (Hoechst Aktiengesellschaft), 2. 3月. 1976 (02. 03. 76) Claim &BE, 820010, A &NO, 743328, A &FI, 268574, A &NL, 7412116, A &DE, 2346787, A &FR, 2243958, A &DK, 487074, A &JP, 50-56488, A &BR, 7407703, A &DD, 114827, C &ZA, 7405811, A &CH, 571030, A &SE, 7411623, A &DD, 120208, C &LU, 70911, A &DK, 465076, A &DK, 465176, A &AT, 744474, A &ES, 429952, A &GB, 1469349, A &AT, 587676, A &IT, 1021374, A &CA, 1037294, A HK, 58278, A &MY, 43578, A &IE, 40029, B &FI, 800178, A &US, 30783, E | 1-10 |
| A | JP, 6-16796, A (帝人株式会社), 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP, 6-287414, A (東レ株式会社), 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-10 |